

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

P lymer I ctrolyt fuel c llPatent Number: ☐ DE19641143

Publication date: 1997-04-17

Inventor(s):

Applicant(s):: MAGNET MOTOR GMBH (DE)

Requested Patent: ☐ DE19648995

Application Number: DE19961041143 19961005

Priority Number(s): DE19961041143 19961005; DE19951037151 19951005; DE19961048995 19961005

IPC Classification: H01M8/04 ; H01M8/22 ; B05B17/06

EC Classification: H01M8/04C2E, H01M8/04F

Equivalents:

Abstract

A polymer electrolyte (PE) fuel cell (1) has anode and cathode regions (3,2), a polymeric membrane (4) between them, a device to admit oxygen to the cathode region, gas channels to subdivide the air here, a device to admit fuel gas to the anode region and similar gas channels here. There is a device to bring water directly into the cathode or anode channels. There are also limiting bipolar plates (10,6) at the electrodes which are corrugated at least in part. The troughs provide the required subdivision of the air and fuel gas. When the water is admitted, there is no mixing of it with the air or fuel gas admitted.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl ungsschrift
⑩ DE 196 48 995 A 1

⑤1 Int. Cl.⁸:
H01M 8/04 ✓

②1 Aktenzeichen: 196 48 995.4
②2 Anmeldetag: 5. 10. 96
④3 Offenlegungstag: 10. 4. 97 ✓

DE 196 48 995 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1
05.10.95 DE 195371518

⑦1 Anmelder:
Magnet-Motor GmbH Gesellschaft für
magnetmotorische Technik, 82319 Starnberg, DE

⑦4 Vertreter:
Klunker und Kollegen, 80797 München

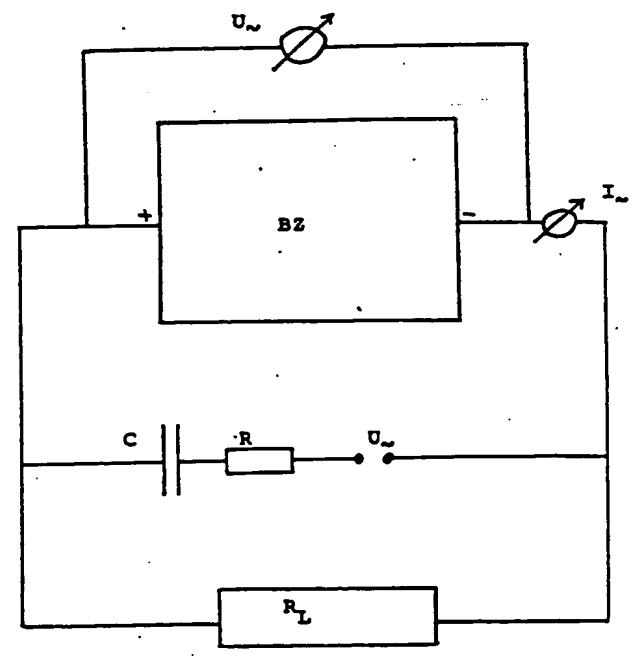
⑥2 Teil aus: P 196 41 143.2

⑦2 Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zum Regeln der Membranfeuchte einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle und Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle mit Einrichtung zum Regeln der Membranfeuchte

⑤7 Eine Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (1) für das Oxidationsmittel Luft bei geringem Überdruck und verschiedene Brenngase, insbesondere Wasserstoff, wird durch Zuführen von flüssigem Wasser direkt in die Gaskanäle (5, 9) der Verbrennungsluft und evtl. des Brenngases gekühlt. Das in die Gaskanäle eingebrachte Wasser dient gleichzeitig zur Befeuchtung des festen Polymerelektrolyts (4).



DE 196 48 995 A 1

Die Erfindung betrifft Brennstoffzellen, die Feststoff-Polymer-Membranen als Elektrolyt enthalten, als Brenngas bevorzugt Wasserstoff und als Oxidationsmittel Luft oder Sauerstoff unter niedrigem Druck verwenden. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur gleichzeitigen Kühlung der Brennstoffzellen und Befeuchtung der Polymerelektrolytmembranen.

Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, wie sie üblicherweise zur Erzeugung von elektrischem Strom verwendet werden, enthalten eine Anode, eine Kathode und eine dazwischen angeordnete Ionenaustauschermembran. Eine Mehrzahl von Brennstoffzellen bildet einen Brennstoffzellenstapel, wobei die einzelnen Brennstoffzellen durch als Stromsammler wirkende bipolare Platten voneinander getrennt werden. Zur Erzeugung von Elektrizität wird ein Brenngas, z. B. Wasserstoff, in den Anodenbereich und ein Oxidationsmittel, z. B. Luft oder Sauerstoff, in den Kathodenbereich eingebracht. Anode und Kathode enthalten in den mit der Polymerelektrolytmembran in Kontakt stehenden Bereichen jeweils eine Katalysatorschicht. In der Anodenkatalysatorschicht wird der Brennstoff unter Bildung von Kationen und freien Elektronen oxidiert, in der Kathodenkatalysatorschicht wird das Oxidationsmittel durch Aufnahme von Elektronen reduziert. Die Kationen wandern durch die Ionenaustauschermembran zur Kathode und reagieren mit dem reduzierten Oxidationsmittel, wobei, wenn Wasserstoff als Brenngas und Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet werden, Wasser entsteht. Bei der Reaktion von Brenngas und Oxidationsmittel werden beträchtliche Wärmemengen frei, die mittels Kühlung abgeführt werden müssen. Die Kühlung wurde bisher durch Kühlkanäle in den bipolaren Platten erreicht, die von deionisiertem Wasser durchströmt wurden.

Bei dieser Art von Kühlung ergeben sich enorme Materialprobleme, denn es werden typischerweise etwa 50 bis 300 bipolare Platten in Reihe geschaltet, das Kühlwasser verbindet also unterschiedliche Potentiale elektrisch miteinander. Die Folge sind Materialzersetzungen. Dementsprechend kommen als Werkstoff für die bipolaren Platten lediglich Graphit oder vergoldetes Metall in Frage.

Außerdem ist es erforderlich, die Polymermembran feucht zu halten, wenn der Leitwert der Membran hängt stark von deren Wassergehalt ab. Um ein Austrocknen der Membran zu verhindern, war daher ein aufwendiges System zur Anfeuchtung der Reaktionsgase erforderlich.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle bzw. einen Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstapel bereitzustellen, wobei die Polymerelektrolytmembran einer Brennstoffzelle bei Betrieb stets den optimalen Feuchtegehalt aufweist und gleichzeitig ausreichende Kühlung gewährleistet wird.

Aufgabe der Erfindung ist es außerdem, ein Verfahren bereitzustellen, das es ermöglicht, die Polymerelektrolytmembran einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle bei Betrieb der Brennstoffzelle auf einem optimalen Feuchtegehalt zu halten und die Brennstoffzelle gleichzeitig ausreichend zu kühlen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Regelung der Membranfeuchte einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle gemäß Anspruch 1, eine Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle gemäß Anspruch 6 und ein Brennstoffzellenstapel aus einer Mehrzahl von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen gemäß Anspruch 10.

Polymerelektrolytmembranen benötigen einen hohen Wassergehalt, um eine optimale Leitfähigkeit für H^+ -Ionen zu gewährleisten. Der Wassergehalt muß in der Regel durch Wasserzufuhr aufrechterhalten werden, da sonst die durch die Zelle strömenden Brenn- und Oxidationsmittel-Gasströme die Membrane austrocknen. Einer möglichen Austrocknung durch Zugabe eines Überschusses an Wasser zu begegnen, ist jedoch nicht sinnvoll, da Wasser in zu großen Mengen zum Fluten der Elektroden führt, d. h. die Poren der Elektroden verstopft. Ein einfaches Feststellen und Regeln der jeweils benötigten Wassermenge war bisher nicht möglich.

Bevorzugte Ausführungsformen sind in den jeweiligen Unteransprüchen angegeben.

In den Zeichnungen zeigen:

Abb. 1 eine bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Brennstoffzelle,

Abb. 2 eine Schaltung zur Messung der Impedanz einer Brennstoffzelle,

Abb. 3 die Abhängigkeit der Leitfähigkeit einer Nafion®-Membran vom Wassergehalt der Membran.

Eine Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle gemäß der Erfindung verwendet Luft oder Sauerstoff bei geringem Überdruck als Oxidationsmittel. Bevorzugt ist ein Überdruck von weniger als 2 bar, besonders bevorzugt von weniger als 0,5 bar. Die erforderliche Druckdifferenz kann auch durch Saugen erzielt werden. Als Brenngas wird bevorzugt Wasserstoff verwendet, aber auch die Verwendung anderer Brenngase ist prinzipiell möglich. Als Polymerelektrolytmembran wird bevorzugt Nafion® eingesetzt. Den einzelnen Brennstoffzellen eines Stapels wird Wasserstoff zugeführt und über Gaskanäle im Anodenbereich verteilt. Gleichzeitig wird Luft zugeführt und über Gaskanäle im Kathodenbereich verteilt. Der Wasserstoff wandert zur Anodenkatalysatorschicht und bildet dort Kationen, welche durch den Elektrolyten, eine Protonenaustauschermembran, zur Kathode wandern. An der Kathode wandert Sauerstoff zur Kathodenkatalysatorschicht und wird dort reduziert. Bei der Reaktion mit den Kationen entsteht als Reaktionsprodukt Wasser. Durch die Reaktionswärme verdampft das gebildete Wasser, was eine gewisse Kühlung zur Folge hat. Der Kühleffekt ist jedoch zum einen nicht ausreichend, zum anderen verarmt die Membran im Laufe des Betriebs der Brennstoffzelle zunehmend an Feuchtigkeit.

Wie aus Abb. 3 für Nafion® NE-105 (30°C) ersichtlich ist, nimmt die Leitfähigkeit ionenleitender Membranen mit dem H_2O -Gehalt zu. $N(H_2O)/N(SO_3H)$ bezeichnet die Anzahl der Wassermoleküle pro Sulfonsäurerest der Membran.

Eine Verringerung des Feuchtigkeitsgehalts der festen Polymerelektrolytmembran einer Brennstoffzelle hat daher zur Folge, daß ihr innerer Widerstand ansteigt, das heißt ihr Leitwert sinkt. Der Leitwert der Membran hängt extrem von ihrem Wassergehalt ab. Wesentlich für eine effiziente Arbeitsweise einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle ist es daher, daß die Polymerelektrolytmembran stets die den jeweiligen Arbeitsbedingungen (Temperatur, Last, Luftzahl) entsprechenden optimale Feuchte aufweist.

Zur Aufrechterhaltung der optimalen Feuchte kann erfindungsgemäß während des Betriebs der Brennstoffzelle, vorzugsweise regelmäßig oder kontinuierlich, bestimmt, ob die Membran optimal befeuchtet ist oder ob Wasserzusatz erforderlich ist bzw. welche Menge an Wasserzusatz erforderlich ist.

Grundsätzlich kann die Menge des Wasserzusatzes

stark variieren. Sie hängt von den jeweiligen Arbeitsbedingungen der Brennstoffzelle ab, und sie hängt insbesondere auch von der Art der Kühlung der Brennstoffzelle ab. Häufig wird Brennstoffzellen zur Kühlung Wasser zugeführt, das, abhängig von der Konstruktion der Brennstoffzellen, in gewissem Ausmaß auch die Membran mitbefeuchtet. Dann muß in der Regel weniger zusätzliches Wasser zugeführt werden als bei Zellen mit beispielsweise ausschließlich Luftkühlung.

Der Leitwert der Membran hängt von ihrem Wassergehalt ab. Während des Betriebs einer Brennstoffzelle kann der Leitwert der Membran allerdings nicht direkt gemessen werden. Erfindungsgemäß wird vorzugsweise die Impedanz der Brennstoffzelle (Betrag der Impedanz oder besonders bevorzugt Realteil der Impedanz) ermittelt. Da der Leitwert der Membran eine stetige, monotone Funktion dieser Größen ist, kann die erforderliche Wassermenge auch auf der Grundlage der Impedanz geregelt werden.

Eine mögliche Schaltung zur Messung der Impedanz einer Brennstoffzelle zeigt Abb. 2.

Die direkte Messung des Leitwerts und damit des Feuchtegehalts einer Polymerelektrolytmembran einer Brennstoffzelle mittels Bestimmung der Impedanz erfolgt durch Modulation der Zellspannung mit einem Wechselsignal mit einer Frequenz von 1 bis 20 kHz. Bei einem Brennstoffzellenstapel wird geeigneterweise der durchschnittliche Feuchtegehalt mehrerer Membranen gemessen. Der Quotient aus Wechselspannung und der resultierenden Stromantwort ist ein Maß für die Feuchte. In Abb. 2 stellt BZ die Brennstoffzelle und RL den Lastwiderstand dar. Dem Lastwiderstand parallel geschaltet ist eine Anordnung aus Kondensator C, Widerstand R und Wechselspannungsquelle U, die geeignet ist, kleine Wechselspannungen (Größenordnung von etwa 10 mV) und große Ströme (Größenordnung von etwa 10 A) zu erzeugen. Die Spannung der Brennstoffzelle wird durch das Wechselsignal (etwa 1–20 kHz) der Wechselspannungsquelle moduliert. Der Wechselspannungsanteil U bewirkt eine Überlagerung des Brennstoffzellenstroms mit einem Wechselstrom I. Der Quotient aus Wechselspannung und Wechselstrom ist ein Maß für die Impedanz der Brennstoffzelle und damit ein Maß für die Feuchte der Polymerelektrolytmembran, bzw. für die erforderliche Wassermenge, die zugeführt werden muß.

Der Betrag der Impedanz hängt allerdings, außer von der Leitfähigkeit der Membran, von weiteren Bestimmungsgrößen ab, nämlich von der Größe der Katalysatoroberfläche, die mit der Membran in Berührung steht, vom Ohmschen Widerstand der Elektroden und der Vergiftung der Membran durch Fremdionen. Diese Größen unterliegen im Laufe der Lebensdauer einer Brennstoffzelle einer gewissen Veränderung, wobei die Abweichungen durch Veränderung des Ohmschen Widerstands der Elektroden und durch Vergiftung der Membran durch Fremdionen in der Regel vernachlässigbar gering sind. Im Laufe der Lebensdauer einer Brennstoffzelle kann also der Betrag der Impedanz, der unter gegebenen Betriebsbedingungen der optimalen Membranfeuchte entspricht (Sollwert des Betrags der Impedanz), variieren. Daher sollte der einzuhaltende Sollwert des Betrags der Impedanz im Zuge anfallender Wartungsarbeiten jeweils neu eingestellt werden. Der neue Sollwert wird dabei durch Maximierung der Leistung der Brennstoffzelle bestimmt. Während des Betriebes der Brennstoffzelle kann der optimale Sollwert alternativ durch Fuzzy logic oder ähnliche, dem Fach-

mann geläufige Methoden, entsprechend den veränderten Verhältnissen neu angepaßt werden.

Ein von der Katalysatoroberfläche (deren Veränderung im wesentlichen verantwortlich ist für die Veränderung des Sollwerts der Impedanz) weitgehend unabhängiges Maß für die Leitfähigkeit der Membrane erhält man, wenn neben dem Betrag der Impedanz auch ihr Phasenwinkel in Betracht gezogen wird. Betrachtet man den hieraus elektronisch bestimmten Realteil der Impedanz als Regelgröße, so kann sogar über die gesamte Lebensdauer der Brennstoffzelle ein einziger Sollwert verwendet werden.

Während des Betriebs der Brennstoffzellen kann die Impedanz (Betrag oder Realteil) kontinuierlich oder in regelmäßigen Abständen gemessen werden. Errechnet sich aus der Messung ein zu geringer Leitwert der Membran bzw. der Membranen, so wird dem System Wasser zugeführt, beispielsweise durch auf übliche Weise elektronisch gesteuertes Öffnen von Wassereinlaßventilen, bis der Sollwert der Impedanz wieder erreicht ist.

Bei Brennstoffzellen-Stapeln mit einer Mehrzahl an Brennstoffzellen ist es günstig, den Betrag oder den Realteil der Impedanz nicht für jede Membran einzeln zu bestimmen, sondern Durchschnittswerte für eine Mehrzahl von Zellen des Stapels oder sogar für alle Zellen des Stapels gemeinsam zu bestimmen und den erforderlichen Wasserzusatz danach zu richten.

Unabhängig von der Art und Weise der Bestimmung des optimalen Wassergehalts der Membrane und der Regelung der Wassereinspeisung ist es erfindungsgemäß möglich, Membranbefeuchtungswasser gleichzeitig zur Kühlung der Brennstoffzelle zu verwenden und damit eine ausreichende Kühlung zu gewährleisten. Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß bei einer Brennstoffzelle, die wie oben ausgeführt konzipiert ist, in die Gaskanäle für die Verbrennungsluft ionenfreies Wasser in flüssiger Form unmittelbar eingebracht wird. Alternativ kann das Wasser auch unmittelbar in die Gaskanäle für das Brenngas eingebracht werden.

Eine bewährte Lösung ist das Einbringen von Wasser sowohl im Kathoden- als auch im Anodenbereich, insbesondere bei Betriebsbedingungen, die ein starkes Austrocknen der Membran bewirken.

Das flüssige Wasser verdampft in der heißen Brennstoffzelle und bewirkt durch die stattfindende Phasenumwandlung eine effiziente Kühlung der Zelle. Außerdem dringt es in die Polymerelektrolytmembran ein und hält sie feucht.

Die einfachste Möglichkeit, die erforderliche Wassermenge dem Luftstrom bzw. dem Luft- und/oder Wasserstoffstrom beizufügen, besteht darin, das Wasser mittels einer Dosierpumpe in zahlreichen dünnen Leitungen, z. B. Kapillaren, in die Gaskanäle einzubringen. Dabei findet keine nennenswerte Durchmischung des Wassers mit der Luft bzw. dem Brenngas statt, die für die Verdampfung zur Verfügung stehende freie Wasseroberfläche ist also relativ gering.

Eine erheblich größere freie Wasseroberfläche und damit eine raschere Befeuchtung der Membran und eine effizientere Kühlung erreicht man, wenn man die erforderliche Wassermenge den Reaktionsgasströmen in durchmischter Form, also als Aerosol beifügt. Das Wasser in Luft Aerosol und gegebenenfalls das Wasser in Brenngas Aerosol enthalten Wasser in Form von 2 bis 20 µm großen Tröpfchen, die eine rasche Verdunstung oder Verdampfung gewährleisten. Das Aerosol läßt sich

beispielsweise mit Hilfe von Ultraschall-Zerstäubern oder Düsen herstellen. Die einfachste und gleichzeitig am wenigsten energieaufwendige Erzeugung des Aerosols erfolgt mittels Ultraschall-Zerstäubern bei Frequenzen von mindestens 100 kHz.

Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung stellt die Ausgestaltung der Kanäle zur Aufnahme von Wasser in Luft Aerosol bzw. Wasser-in-Brenngas-Aerosol dar, wie sie in Abb. 1 gezeigt sind. In einem Brennstoffzellenstapel wird jede Brennstoffzelle anodenseitig und kathodenseitig jeweils von einer bipolaren Platte 10, 6 begrenzt. Die anodenseitige bipolare Platte ist gleichzeitig die kathodenseitige bipolare Platte einer Nachbarzelle und die kathodenseitige bipolare Platte gleichzeitig die anodenseitige bipolare Platte der anderen Nachbarzelle.

Die bipolare Platte besitzt zumindest in einem Teilbereich Wellblechstruktur, sie weist also im Wechsel Erhebungen und Vertiefungen auf. Eine Oberfläche der bipolaren Platte 6 berührt mit ihren Erhebungen 7 den Kathodenbereich 2 der Brennstoffzelle, wodurch die jeweils zwischen zwei benachbarten Erhebungen gelegenen Vertiefungen 8 mit dem Kathodenbereich Kanäle 5 zur Aufnahme von Wasser in Luft Aerosol bilden. In gleicher Weise berührt die bipolare Platte 10 mit einer Oberfläche den Anodenbereich 3 der Zelle, so daß die jeweils zwischen zwei benachbarten anodenseitigen Erhebungen 11 gelegenen Vertiefungen 12 mit dem Anodenbereich 3 ebenfalls Kanäle 9 bilden. Diese können zur Aufnahme von Wasser in Brenngas Aerosol dienen.

Bei der in Abb. 1 gezeigten Ausführungsform wird Wasserstoff als Brenngas senkrecht zur Plattenfläche durch Bohrungen eingespeist. Der Wasserstoff tritt zunächst in den mit der Einspeiseöffnung in Verbindung stehenden Kanal 9 ein und diffundiert bzw. strömt von dort aus in den benachbarten porösen Anodenbereich. Von hier aus diffundiert der Wasserstoff zum Teil zur Anodenkatalysatorschicht, zum Teil in der Ebene des Anodenbereichs in weitere Gaskanäle 9. Wegen der hervorragenden Diffusionseigenschaften von Wasserstoff wird dabei problemlos der gesamte Anodenbereich gleichmäßig mit Wasserstoff versorgt.

Soll zusammen mit dem Brenngas auch Kühlwasser eingespeist werden, ist es in der Regel vorteilhafter, die gleiche Art der Zuführung wie im Kathodenbereich zu wählen, also Brennstoff und Wasser in jeden einzelnen Kanal 9 einzuspeisen. Wegen der im Vergleich zu Wasserstoff schlechten Diffusionseigenschaften von Wasser wurde sonst nur wenig Wasser in die Anode eindringen, der Kühleffekt wäre also gering.

Die Konstruktion weist keinerlei separate Kühlkanäle auf. Ein besonderer Vorteil liegt insbesondere darin, daß der Weg des Aerosols durch die Kanäle 5 der Zelle eine Gerade darstellt. Die Wellblechstruktur der bipolaren Platte mit geraden Gaswegen ermöglicht es, Niederschläge des Aerosols zu minimieren und die notwendigen Volumenströme bei kleinem Druckabfall zu leiten.

Es kommt nicht, wie bei porösen Platten häufig der Fall, zu einem Fluten und Verstopfen der Wasserleitungswege durch Wassertröpfchen. Außerdem ist die "Wellblechplatte" fertigungstechnisch sehr einfach und preisgünstig herstellbar.

Anoden- und Kathodenbereich sind jeweils als einen geeigneten Katalysator tragende Diffusionsschichten ausgebildet, die an den entgegengesetzten Seiten der Polymerelektrolytmembran 4 angeordnet sind.

Luftdichtungen 15, 15' und Wasserstoffdichtungen 16,

16' schließen die Zelle gasdicht ab.

Um die Verweilzeit des Wassers in der Zelle zu erhöhen und dadurch eine vollständige Verdunstung zu ermöglichen, können die Wandungen der Gaskanäle 5 und/oder der Gaskanäle 9 mit einer hydrophilen saugfähigen Schicht überzogen werden, beispielsweise mit Filz. Die hydrophile, saugfähige Schicht verteilt die eingebrachte Wassermenge besonders gleichmäßig und hält sie bis zur Verdunstung fest.

Die zur Erreichung einer optimalen Membranbefeuchtung erforderliche Wassermenge kann, wie vorstehend ausgeführt, auf elektronischem Wege bestimmt und geregelt werden. Die in die Brennstoffzelle eingebrachte Wassermenge hat zwei Aufgaben zu erfüllen: Kühlung der Zelle und Befeuchtung der Membran. Für eine Regelung der notwendigen Wassermenge wird jedoch nur die Einstellung der geeigneten Membranfeuchte berücksichtigt. In Abhängigkeit von den Parametern Temperatur, Last, Luftzahl u.ä. wird die optimale Membranfeuchte und damit der optimale Leitwert der Membran experimentell bestimmt. Der Wasserzusatz variiert in Abhängigkeit von dem zu erreichenden Leitwert. Die Zelltemperatur variiert in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen in weiten Grenzen. Solange ausreichend Wasser eingebracht wird, um eine optimale Membranfeuchte sicherzustellen, wird jedoch auch eine ausreichende Kühlwirkung gewährleistet.

Um bei einer Brennstoffzelle oder einem Brennstoffzellenstapel den Feuchtegehalt der Reaktionsgase und ihre Temperatur längs der Strömungsrichtung möglichst konstant zu halten, kann man das Reaktionsgas, insbesondere die Luft, den Zellstapel mehrmals passieren lassen. Die geschieht durch Rückführung des die Brennstoffzellen verlassenden Luft/Wasser-Gemisches bzw. des die Brennstoffzellen verlassenden Brenngas/Wasser-Gemisches in den entsprechenden Ansaugstrom.

Erfindungsgemäß kann also bei einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle durch Einbringen von ionenfreiem Wasser in flüssiger Form direkt in die Gaskanäle der Verbrennungsluft und/oder des Brenngases gleichzeitig die Einhaltung eines optimalen Membranfeuchte und damit eines optimalen Leitwerts der Membran sowie eine ausreichende Kühlung der Brennstoffzelle gewährleistet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regelung der Membranfeuchte einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle, dadurch gekennzeichnet, daß ein Maß für die Feuchte der Membran (4) elektronisch ermittelt wird und daß in Abhängigkeit von der ermittelten Membranfeuchte das Einbringen der für optimale Membranfeuchte erforderlichen Wassermenge geregelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ermitteln durch Modulation der Zellspannung mit einem Wechselsignal erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Impedanzermittlung der Brennstoffzelle (1) erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur gleichzeitigen Kühlung der Brennstoffzelle und Befeuchtung der Polymerelektrolytmembran eine erforderliche Wassermenge in flüssiger Form unmittelbar in die Gaskanäle der Luft und/oder die Gaskanäle des Brenngases eingebracht wird.

beispielsweise mit Hilfe von Ultraschall-Zerstäubern oder Düsen herstellen. Die einfachste und gleichzeitig am wenigsten energieaufwendige Erzeugung des Aerosols erfolgt mittels Ultraschall-Zerstäubern bei Frequenzen von mindestens 100 kHz.

Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung stellt die Ausgestaltung der Kanäle zur Aufnahme von Wasser in Luft Aerosol bzw. Wasser-in-Brenngas-Aerosol dar, wie sie in Abb. 1 gezeigt sind. In einem Brennstoffzellenstapel wird jede Brennstoffzelle anodenseitig und kathodenseitig jeweils von einer bipolaren Platte 10, 6 begrenzt. Die anodenseitige bipolare Platte ist gleichzeitig die kathodenseitige bipolare Platte einer Nachbarzelle und die kathodenseitige bipolare Platte gleichzeitig die anodenseitige bipolare Platte der anderen Nachbarzelle.

Die bipolare Platte besitzt zumindest in einem Teilbereich Wellblechstruktur, sie weist also im Wechsel Erhebungen und Vertiefungen auf. Eine Oberfläche der bipolaren Platte 6 berührt mit ihren Erhebungen 7 den Kathodenbereich 2 der Brennstoffzelle, wodurch die jeweils zwischen zwei benachbarten Erhebungen gelegenen Vertiefungen 8 mit dem Kathodenbereich Kanäle 5 zur Aufnahme von Wasser in Luft Aerosol bilden. In gleicher Weise berührt die bipolare Platte 10 mit einer Oberfläche den Anodenbereich 3 der Zelle, so daß die jeweils zwischen zwei benachbarten anodenseitigen Erhebungen 11 gelegenen Vertiefungen 12 mit dem Anodenbereich 3 ebenfalls Kanäle 9 bilden. Diese können zur Aufnahme von Wasser in Brenngas Aerosol dienen.

Bei der in Abb. 1 gezeigten Ausführungsform wird Wasserstoff als Brenngas senkrecht zur Plattenfläche durch Bohrungen eingespeist. Der Wasserstoff tritt zunächst in den mit der Einspeiseöffnung in Verbindung stehenden Kanal 9 ein und diffundiert bzw. strömt von dort aus in den benachbarten porösen Anodenbereich. Von hier aus diffundiert der Wasserstoff zum Teil zur Anodenkatalysatorschicht, zum Teil in der Ebene des Anodenbereichs in weitere Gaskanäle 9. Wegen der hervorragenden Diffusionseigenschaften von Wasserstoff wird dabei problemlos der gesamte Anodenbereich gleichmäßig mit Wasserstoff versorgt.

Soll zusammen mit dem Brenngas auch Kühlwasser eingespeist werden, ist es in der Regel vorteilhafter, die gleiche Art der Zuführung wie im Kathodenbereich zu wählen, also Brennstoff und Wasser in jeden einzelnen Kanal 9 einzuspeisen. Wegen der im Vergleich zu Wasserstoff schlechten Diffusionseigenschaften von Wasser wurde sonst nur wenig Wasser in die Anode eindringen, der Kühleffekt wäre also gering.

Die Konstruktion weist keinerlei separate Kühlkanäle auf. Ein besonderer Vorteil liegt insbesondere darin, daß der Weg des Aerosols durch die Kanäle 5 der Zelle eine Gerade darstellt. Die Wellblechstruktur der bipolaren Platte mit geraden Gaswegen ermöglicht es, Niederschläge des Aerosols zu minimieren und die notwendigen Volumenströme bei kleinem Druckabfall zu leiten.

Es kommt nicht, wie bei porösen Platten häufig der Fall, zu einem Fluten und Verstopfen der Wasserleitungswege durch Wassertröpfchen. Außerdem ist die "Wellblechplatte" fertigungstechnisch sehr einfach und preisgünstig herstellbar.

Anoden- und Kathodenbereich sind jeweils als einen geeigneten Katalysator tragende Diffusionsschichten ausgebildet, die an den entgegengesetzten Seiten der Polymerelektrolytmembran 4 angeordnet sind.

Luftdichtungen 15, 15' und Wasserstoffdichtungen 16,

16' schließen die Zelle gasdicht ab.

Um die Verweilzeit des Wassers in der Zelle zu erhöhen und dadurch eine vollständige Verdunstung zu ermöglichen, können die Wandungen der Gaskanäle 5 und/oder der Gaskanäle 9 mit einer hydrophilen saugfähigen Schicht überzogen werden, beispielsweise mit Filz. Die hydrophile, saugfähige Schicht verteilt die eingebrachte Wassermenge besonders gleichmäßig und hält sie bis zur Verdunstung fest.

Die zur Erreichung einer optimalen Membranbefeuchtung erforderliche Wassermenge kann, wie vorstehend ausgeführt, auf elektronischem Wege bestimmt und geregelt werden. Die in die Brennstoffzelle eingebrachte Wassermenge hat zwei Aufgaben zu erfüllen: Kühlung der Zelle und Befeuchtung der Membran. Für eine Regelung der notwendigen Wassermenge wird jedoch nur die Einstellung der geeigneten Membranfeuchte berücksichtigt. In Abhängigkeit von den Parametern Temperatur, Last, Luftzahl u.ä. wird die optimale Membranfeuchte und damit der optimale Leitwert der Membran experimentell bestimmt. Der Wasserzusatz variiert in Abhängigkeit von dem zu erreichenden Leitwert. Die Zelltemperatur variiert in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen in weiten Grenzen. Solange ausreichend Wasser eingebracht wird, um eine optimale Membranfeuchte sicherzustellen, wird jedoch auch eine ausreichende Kühlwirkung gewährleistet.

Um bei einer Brennstoffzelle oder einem Brennstoffzellenstapel den Feuchtegehalt der Reaktionsgase und ihre Temperatur längs der Strömungsrichtung möglichst konstant zu halten, kann man das Reaktionsgas, insbesondere die Luft, den Zellstapel mehrmals passieren lassen. Die geschieht durch Rückführung des die Brennstoffzellen verlassenden Luft/Wasser-Gemisches bzw. des die Brennstoffzellen verlassenden Brenngas/Wasser-Gemisches in den entsprechenden Ansaugstrom.

Erfindungsgemäß kann also bei einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle durch Einbringen von ionenfreiem Wasser in flüssiger Form direkt in die Gaskanäle der Verbrennungsluft und/oder des Brenngases gleichzeitig die Einhaltung eines optimalen Membranfeuchte und damit eines optimalen Leitwerts der Membran sowie eine ausreichende Kühlung der Brennstoffzelle gewährleistet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regelung der Membranfeuchte einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle, dadurch gekennzeichnet, daß ein Maß für die Feuchte der Membran (4) elektronisch ermittelt wird und daß in Abhängigkeit von der ermittelten Membranfeuchte das Einbringen der für optimale Membranfeuchte erforderlichen Wassermenge geregelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ermitteln durch Modulation der Zellspannung mit einem Wechselsignal erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Impedanzermittlung der Brennstoffzelle (1) erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur gleichzeitigen Kühlung der Brennstoffzelle und Befeuchtung der Polymerelektrolytmembran eine erforderliche Wassermenge in flüssiger Form unmittelbar in die Gaskanäle der Luft und/oder die Gaskanäle des Brenngases eingebracht wird.

stark variieren. Sie hängt von den jeweiligen Arbeitsbedingungen der Brennstoffzelle ab, und sie hängt insbesondere auch von der Art der Kühlung der Brennstoffzelle ab. Häufig wird Brennstoffzellen zur Kühlung Wasser zugeführt, das, abhängig von der Konstruktion der Brennstoffzellen, in gewissem Ausmaß auch die Membran mitbefeuchtet. Dann muß in der Regel weniger zusätzliches Wasser zugeführt werden als bei Zellen mit beispielsweise ausschließlich Luftkühlung.

Der Leitwert der Membran hängt von ihrem Wassergehalt ab. Während des Betriebs einer Brennstoffzelle kann der Leitwert der Membran allerdings nicht direkt gemessen werden. Erfindungsgemäß wird vorzugsweise die Impedanz der Brennstoffzelle (Betrag der Impedanz oder besonders bevorzugt Realteil der Impedanz) ermittelt. Da der Leitwert der Membran eine stetige, monotone Funktion dieser Größen ist, kann die erforderliche Wassermenge auch auf der Grundlage der Impedanz geregelt werden.

Eine mögliche Schaltung zur Messung der Impedanz einer Brennstoffzelle zeigt Abb. 2.

Die direkte Messung des Leitwerts und damit des Feuchtegehalts einer Polymerelektrolytmembran einer Brennstoffzelle mittels Bestimmung der Impedanz erfolgt durch Modulation der Zellspannung mit einem Wechselsignal mit einer Frequenz von 1 bis 20 kHz. Bei einem Brennstoffzellenstapel wird geeigneterweise der durchschnittliche Feuchtegehalt mehrerer Membranen gemessen. Der Quotient aus Wechselspannung und der resultierenden Stromantwort ist ein Maß für die Feuchte. In Abb. 2 stellt BZ die Brennstoffzelle und RL den Lastwiderstand dar. Dem Lastwiderstand parallel geschaltet ist eine Anordnung aus Kondensator C, Widerstand R und Wechselspannungsquelle U, die geeignet ist, kleine Wechselspannungen (Größenordnung von etwa 10 mV) und große Ströme (Größenordnung von etwa 10 A) zu erzeugen. Die Spannung der Brennstoffzelle wird durch das Wechselsignal (etwa 1–20 kHz) der Wechselspannungsquelle moduliert. Der Wechselspannungsanteil U bewirkt eine Überlagerung des Brennstoffzellenstroms mit einem Wechselstrom I. Der Quotient aus Wechselspannung und Wechselstrom ist ein Maß für die Impedanz der Brennstoffzelle und damit ein Maß für die Feuchte der Polymerelektrolytmembran, bzw. für die erforderliche Wassermenge, die zugeführt werden muß.

Der Betrag der Impedanz hängt allerdings, außer von der Leitfähigkeit der Membran, von weiteren Bestimmungsgrößen ab, nämlich von der Größe der Katalysatoroberfläche, die mit der Membran in Berührung steht, vom Ohmschen Widerstand der Elektroden und der Vergiftung der Membran durch Fremdionen. Diese Größen unterliegen im Laufe der Lebensdauer einer Brennstoffzelle einer gewissen Veränderung, wobei die Abweichungen durch Veränderung des Ohmschen Widerstands der Elektroden und durch Vergiftung der Membran durch Fremdionen in der Regel vernachlässigbar gering sind. Im Laufe der Lebensdauer einer Brennstoffzelle kann also der Betrag der Impedanz, der unter gegebenen Betriebsbedingungen der optimalen Membranfeuchte entspricht (Sollwert des Betrags der Impedanz), variieren. Daher sollte der einzuhaltende Sollwert des Betrags der Impedanz im Zuge anfallender Wartungsarbeiten jeweils neu eingestellt werden. Der neue Sollwert wird dabei durch Maximierung der Leistung der Brennstoffzelle bestimmt. Während des Betriebes der Brennstoffzelle kann der optimale Sollwert alternativ durch Fuzzy logic oder ähnliche, dem Fach-

mann geläufige Methoden, entsprechend den veränderten Verhältnissen neu angepaßt werden.

Ein von der Katalysatoroberfläche (deren Veränderung im wesentlichen verantwortlich ist für die Veränderung des Sollwerts der Impedanz) weitgehend unabhängiges Maß für die Leitfähigkeit der Membrane erhält man, wenn neben dem Betrag der Impedanz auch ihr Phasenwinkel in Betracht gezogen wird. Betrachtet man den hieraus elektronisch bestimmten Realteil der Impedanz als Regelgröße, so kann sogar über die gesamte Lebensdauer der Brennstoffzelle ein einziger Sollwert verwendet werden.

Während des Betriebs der Brennstoffzellen kann die Impedanz (Betrag oder Realteil) kontinuierlich oder in regelmäßigen Abständen gemessen werden. Errechnet sich aus der Messung ein zu geringer Leitwert der Membran bzw. der Membranen, so wird dem System Wasser zugeführt, beispielsweise durch auf übliche Weise elektronisch gesteuertes Öffnen von Wassereinfläsventilen, bis der Sollwert der Impedanz wieder erreicht ist.

Bei Brennstoffzellen-Stapeln mit einer Mehrzahl an Brennstoffzellen ist es günstig, den Betrag oder den Realteil der Impedanz nicht für jede Membran einzeln zu bestimmen, sondern Durchschnittswerte für eine Mehrzahl von Zellen des Stapels oder sogar für alle Zellen des Stapels gemeinsam zu bestimmen und den erforderlichen Wasserzusatz danach zu richten.

Unabhängig von der Art und Weise der Bestimmung des optimalen Wassergehalts der Membrane und der Regelung der Wassereinspeisung ist es erfindungsgemäß möglich, Membranbefeuchtungswasser gleichzeitig zur Kühlung der Brennstoffzelle zu verwenden und damit eine ausreichende Kühlung zu gewährleisten. Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß bei einer Brennstoffzelle, die wie oben ausgeführt konzipiert ist, in die Gaskanäle für die Verbrennungsluft ionenfreies Wasser in flüssiger Form unmittelbar eingebracht wird. Alternativ kann das Wasser auch unmittelbar in die Gaskanäle für das Brenngas eingebracht werden.

Eine bewährte Lösung ist das Einbringen von Wasser sowohl im Kathoden- als auch im Anodenbereich, insbesondere bei Betriebsbedingungen, die ein starkes Austrocknen der Membran bewirken.

Das flüssige Wasser verdampft in der heißen Brennstoffzelle und bewirkt durch die stattfindende Phasenumwandlung eine effiziente Kühlung der Zelle. Außerdem dringt es in die Polymerelektrolytmembran ein und hält sie feucht.

Die einfachste Möglichkeit, die erforderliche Wassermenge dem Luftstrom bzw. dem Luft- und/oder Wasserstoffstrom beizufügen, besteht darin, das Wasser mittels einer Dosierpumpe in zahlreichen dünnen Leitungen, z. B. Kapillaren, in die Gaskanäle einzubringen. Dabei findet keine nennenswerte Durchmischung des Wassers mit der Luft bzw. dem Brenngas statt, die für die Verdampfung zur Verfügung stehende freie Wasseroberfläche ist also relativ gering.

Eine erheblich größere freie Wasseroberfläche und damit eine raschere Befeuchtung der Membran und eine effizientere Kühlung erreicht man, wenn man die erforderliche Wassermenge den Reaktionsgasströmen in durchmischter Form, also als Aerosol beifügt. Das Wasser in Luft Aer sol und gegebenenfalls das Wasser in Brenngas Aerosol enthalten Wasser in Form von 2 bis 20 µm großen Tröpfchen, die eine rasche Verdunstung oder Verdampfung gewährleisten. Das Aerosol läßt sich

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Brennstoffzellenstapel mit einer Mehrzahl von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen ein Maß für die durchschnittliche Feuchte mehrerer Membranen elektronisch ermittelt wird. 5

6. Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (1) mit einem Anodenbereich (3), einem Kathodenbereich (2), einer dazwischen angeordneten Polymerelektrolytmembran (4), einer Einrichtung zum Zuführen von Luft als Oxidationsmittel zum Kathodenbereich, Gaskanälen (5) zum Verteilen der Luft im Kathodenbereich, einer Einrichtung zum Zuführen von Brenngas zum Anodenbereich, und Gaskanälen (9) zum Verteilen des Brenngases im Anodenbereich, gekennzeichnet durch eine elektronische Einrichtung zum Ermitteln eines Maßes für die Feuchte der Membran und zum Regeln des Einbringens der für optimale Membranfeuchte erforderlichen Wassermenge in Abhängigkeit von der ermittelten Membranfeuchte. 10 15 20

7. Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die elektronische Einrichtung für das Ermitteln durch Modulation der Zellspannung mit einem Wechselsignal ausgebildet ist. 25

8. Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die elektronische Einrichtung für Impedanzermittlung der Brennstoffzelle (1) ausgebildet ist. 30

9. Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 6 bis 8, außerdem gekennzeichnet durch eine Einrichtung zum Einbringen von Wasser in flüssiger Form unmittelbar in die Gaskanäle (5) der Luft im Kathodenbereich und/oder die Gaskanäle (9) des Brenngases im Anodenbereich, sowie durch die Zelle anodenseitig und/oder kathodenseitig begrenzende bipolare Platten (10, 6). 35

10. Brennstoffzellenstapel aus einer Mehrzahl von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, gekennzeichnet durch eine elektronische Einrichtung zum Ermitteln eines Maßes für die durchschnittliche Feuchte mehrerer Membranen. 40

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen 45

50

55

60

65

Abb. 2

